

DILUTING METHOD OF ACID OR ALKALI ORIGINAL LIQUID AND DILUTING DEVICE

Publication number: JP10180076

Publication date: 1998-07-07

Inventor: TAKASAKI NORIHIRO; NAKAMURA MASASHI; IKUTA TOSHIHARU

Applicant: MITSUBISHI CHEM ENG CORP

Classification:


- international: **B01F3/08; B01F15/04; G05D11/13; B01F3/08; B01F15/04; G05D11/00; (IPC1-7): B01F15/04; B01F3/08**

- European: G05D11/13D6

Application number: JP19960356147 19961225

Priority number(s): JP19960356147 19961225; US19980099781 19980619

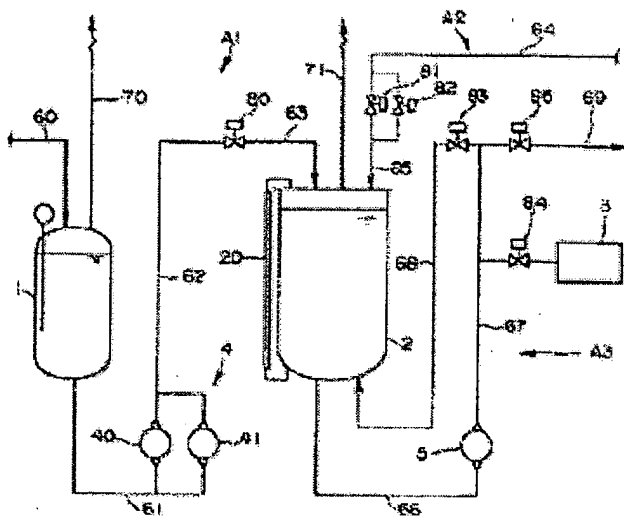
Also published as:

 US 5992437 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP10180076

PROBLEM TO BE SOLVED: To high accurately and efficiently dilute an acid or alkali original liquid by mixing a prescribed quantity of the original liquid with a pure water to prepare a mixed liquid different from a desired concentration, calculating the short quantity of the original liquid or the pure water by the difference between the measured concentration and the desired concentration and supplying the pure water to the mixed liquid. **SOLUTION:** When a developer is prepared, the pure water from a pure water supply device A2 and the developing original liquid from an original liquid supply device A1 are supplied to a preparation vessel 2 and successively the developer is mixed in the preparation vessel 2 with a circulating and discharging device A3. At this time, a part of the developer is analyzed in the concentration by a concentration measuring device 3 and the resultant value of concentration is inputted to a control device. When the concentration of the developer is judged to be higher than the threshold value of the desired concentration compared to the threshold value of the previously setted desired concentration, the short quantity of the pure water and the quantity equivalent to 85-99% of the short quantity are calculated based on the difference between the measured value of the concentration and the desired value of the concentration and the quantity equivalent to 85-99% of the short quantity of the pure water is additionally supplied from the pure water supply device A2.



(51) Int.Cl.⁶B 0 1 F 15/04
3/08

識別記号

F I

B 0 1 F 15/04
3/08A
Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平8-356147

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 12月25日

(71) 出願人 000176763

三菱化学エンジニアリング株式会社
東京都港区芝五丁目34番 6 号

(72) 発明者 高崎 紀博

東京都渋谷区千駄ヶ谷四丁目 2 番12号 三
菱化学エンジニアリング株式会社内

(72) 発明者 中村 正史

東京都渋谷区千駄ヶ谷四丁目 2 番12号 三
菱化学エンジニアリング株式会社内

(72) 発明者 生田 年治

東京都渋谷区千駄ヶ谷四丁目 2 番12号 三
菱化学エンジニアリング株式会社内

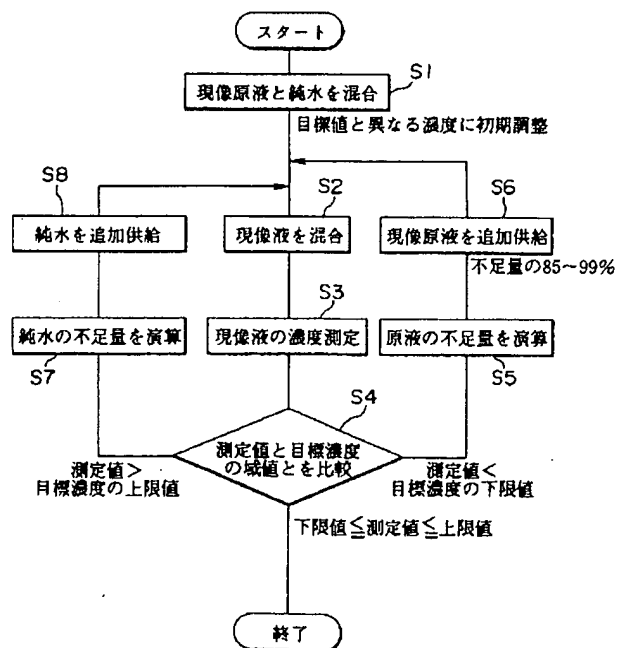
(74) 代理人 弁理士 岡田 数彦

(54) 【発明の名称】 酸またはアルカリ原液の希釈方法および希釈装置

(57) 【要約】

【課題】 現像液などを純水で希釈調製する際に一層高い精度に且つ効率的に希釈調製することが出来る希釈方法および希釈装置を提供する。

【解決手段】 本発明の希釈方法は、酸またはアルカリの原液を純水で希釈して所定濃度の混合液を調製する方法であって、原液と純水を混合して予め設定された目標濃度と異なる濃度の混合液を調製する初期調製工程、電位差滴定法によって混合液の濃度を測定する濃度測定工程、測定された濃度値と目標濃度値の差に基づいて原液または純水の不足量を演算してその85～99%の原液または純水を混合液に供給する調製工程を含み、測定された濃度値が目標濃度の域値内の値となるまで濃度測定工程及び調製工程を繰り返し、混合液の濃度を段階的に目標濃度に接近させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸またはアルカリの原液を純水で希釈して所定濃度の混合液を調製する方法であって、

A；所定量の原液と純水を混合し、予め設定された目標濃度と異なる濃度の混合液を調製する初期調製工程、

B；電位差滴定法によって混合液の濃度を測定する濃度測定工程、

C；工程（B）で測定された濃度値と目標濃度値の差に基づいて原液または純水の不足量を演算し、算出された不足量の85～99%の原液または純水を混合液に供給する調製工程を含み、測定された濃度値が予め設定された目標濃度の域値内の値となるまで工程（B）及び工程（C）を繰り返すことを特徴とする酸またはアルカリ原液の希釈方法。

【請求項2】 酸またはアルカリの原液を純水で希釈して所定濃度の混合液を調製する希釈装置であって、原液を貯蔵する原液槽、混合液を調製する調製槽、前記原液槽から前記調製槽に原液を供給する原液供給装置、前記調製槽に純水を供給する純水供給装置、前記調製槽内の混合液の濃度を測定する電位差滴定方式の濃度測定装置およびこれらの機器を制御する制御装置を含み、前記制御装置は、濃度測定装置によって測定された前記調製槽内の混合液の濃度値と予め設定された目標濃度の域値とを比較し、測定された濃度値が域値外の場合、濃度値と予め設定された目標濃度値の差に基づいて原液または純水の不足量を演算し、前記原液供給装置または前記純水供給装置を作動させ、原液または純水の不足量の85～99%を前記調製槽に供給する機能を備えていることを特徴とする酸またはアルカリ原液の希釈装置。

【請求項3】 調製槽の底部に噴流を作る機構が設けられている請求項2に記載の希釈装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、酸またはアルカリ原液の希釈方法および希釈装置に関するものであり、詳しくは、例えば、ポジレジスト用のアルカリ系現像液を純水で希釈調製する際に一層高い精度に且つ効率的に調製することが出来る希釈方法および当該希釈方法を実施するための希釈装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体などの精密部品の製造工程においては、濃度が厳密に管理された酸、アルカリ液が使用される。例えば、ポジ型レジスト用の現像液としてテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（THAM）等のアルカリ系の現像液が使用される。斯かる現像液の濃度は、所定濃度（例えば2.38重量%）に対し、少なくとも0.005重量%以内の誤差範囲で調製する必要がある。

【0003】従来は、現像液メーカーで予め所定濃度に調製して使用現場に輸送していた。しかしながら、この

様な方法では輸送コストが高くなるため、昨今では、現像原液を輸送し、使用現場（オンサイト）で純水により希釈して所定濃度に調製する方法、ならびに、希釈装置が検討されている。

【0004】例えば、特公平6-7910号公報には、混合手段を通じてアルカリ系現像原液と純水を攪拌槽に供給すると共に、攪拌槽から混合液の一部を抜き出してその導電率を測定し、混合手段に供給される現像原液または純水の流量を制御する現像原液の希釈装置が開示されている。斯かる希釈装置は、導電率法（電極法）によって短時間で且つリアルタイムに混合液の濃度分析が出来るという利点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、導電率法を利用した希釈操作では、電極における温度変化による測定誤差の発生、電極表面の汚染や劣化による測定誤差の増大など、測定精度や安定性に問題があり、一層高精度に現像液を調製するには限界がある。従って、現像液などを純水で希釈調製する際に一層高い精度に且つ効率的に調製することが出来る希釈方法および希釈装置が望まれる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の実情に鑑みて種々検討の結果、例えば、アルカリ系現像液の希釈操作においては、電位差滴定法を利用することによって一層高精度の濃度分析を行い得るが、その反面、滴定法は分析時間が比較的長く、現像原液や純水の連続的な流量制御には直ちに馴染まないとの知見を得た。本発明者等は、斯かる知見に基づいて滴定法の利点を活用すべく更に検討を重ねた結果、電位差滴定法と特定のバッチ方式を組み合わせることで酸またはアルカリの原液と純水を混合するならば、短時間で所定の濃度に調製することが出来、しかも、目標濃度に対して混合液の濃度を一層高精度に近付けることが出来ることを知得し、本発明の完成に至った。

【0007】すなわち、本発明は2つの要旨から成り、本発明の第1の要旨は、酸またはアルカリの原液を純水で希釈して所定濃度の混合液を調製する方法であって、A；所定量の原液と純水を混合し、予め設定された目標濃度と異なる濃度の混合液を調製する初期調製工程、B；電位差滴定法によって混合液の濃度を測定する濃度測定工程、C；工程（B）で測定された濃度値と目標濃度値の差に基づいて原液または純水の不足量を演算し、算出された不足量の85～99%の原液または純水を混合液に供給する調製工程を含み、測定された濃度値が予め設定された目標濃度の域値内の値となるまで工程（B）及び工程（C）を繰り返すことを特徴とする酸またはアルカリ原液の希釈方法に存する。

【0008】また、本発明の第2の要旨は、酸またはアルカリの原液を純水で希釈して所定濃度の混合液を調製

する希釈装置であって、原液を貯蔵する原液槽、混合液を調製する調製槽、前記原液槽から前記調製槽に原液を供給する原液供給装置、前記調製槽に純水を供給する純水供給装置、前記調製槽内の混合液の濃度を測定する電位差滴定方式の濃度測定装置およびこれらの機器を制御する制御装置を含み、前記制御装置は、濃度測定装置によって測定された前記調製槽内の混合液の濃度値と予め設定された目標濃度の域値とを比較し、測定された濃度値が域値外の場合、濃度値と予め設定された目標濃度値の差に基づいて原液または純水の不足量を演算し、前記原液供給装置または前記純水供給装置を作動させ、原液または純水の不足量の85～99%を前記調製槽に供給する機能を備えていることを特徴とする酸またはアルカリ原液の希釈装置に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。実施形態については、アルカリ系現像液の希釈を一例に挙げて説明するが、本発明は、中和滴定の可能な酸、アルカリ液の希釈であれば、原液や滴定標準液、設定濃度などを適宜置き換えることにより同様に実施できる。図1は、現像液の希釈方法における主要な工程を示すフロー図である。図2は、現像液の希釈装置の概要を示す系統図である。

【0010】先ず、本発明に係る希釈方法を説明する。本発明の希釈方法は、アルカリ系の現像原液を純水で希釈して所定濃度の現像液を調製する方法である。本発明において、現像液としては、リン酸ソーダ、苛性ソーダ、ケイ酸ソーダ、その他の無機アルカリ等との混合物から成る無機アルカリ水溶液、有機アルカリ水溶液、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液、トリメチルモノエタノールアンモニウムハイドロオキシド水溶液などが挙げられる。現像原液としては、例えば、上記の成分の濃度を10～30重量%程度に設定された水溶液が使用され、また、希釈用の純水としては、イオン交換樹脂などを使用して分離精製されたいわゆる超純水が使用される。

【0011】本発明の希釈方法は、バッチ方式の希釈操作により、最初に調製した現像液の濃度を段階的に目標濃度に接近させる言わば漸近的バッチ方式の希釈方法であり、本発明の希釈方法には、主に、(A)初期調製工程、(B)濃度測定工程および(C)調製工程の3つの工程が含まれる。以下、各工程の説明においては、図1中のステップの符号を引用する。

【0012】上記の各工程を実施するに当り、予め、目標とする現像液の濃度値、すなわち、目標濃度値と、許容される現像液の濃度の上限値と下限値の範囲、すなわち、目標濃度の域値とを設定する。例えば、TMAHと水から成る現像液の場合、TMAHの濃度値は2.380重量%、域値は2.380±0.003重量%に設定される。

【0013】初期調製工程(A)は、所定量の現像原液と純水を混合し、予め設定された現像液の目標濃度と異なる濃度の現像液を調製する工程である(S1～S2)。斯かる工程においては、例えば、現像原液または純水の一方の混合量を所要量の90～99%、好ましくは92～98%に設定され、他方の混合量を所要量の100%に設定される。例えば、TMAHを2.380重量%含む現像液を調製する場合は、初期調製工程(A)において、現像原液の混合量を所要量の97%、純水の混合量を所要量の100%に設定される。

【0014】図1のフロー図および以下の説明では、現像原液の混合量を所要量の90～99%とし、純水の混合量を所要量の100%と設定した場合を例示する。また、現像原液の混合量を所要量の100%とし、純水の混合量を幾分少なくすることも可能であり、その場合には、「現像原液」と「純水」を入れ替えて読めばよい。

【0015】濃度測定工程(B)は、電位差滴定法によって現像液の濃度を測定する工程である(S3)。電位差滴定法による現像液の濃度測定は、硫酸や塩酸などの酸性物質の標準液で滴定すると共に、滴定点を電位差によって検出して滴定量を特定することにより、現像液の濃度を測定する公知の中和滴定法を利用した測定法である。現像液の濃度測定において上記の測定法を使用した場合には、1/1000～2/1000重量%の誤差範囲でアルカリ成分の濃度を測定することが出来る。

【0016】上記の工程(A)において、現像原液の混合量を所要量よりも少なく設定した場合、工程(B)で測定される濃度値は、当然、目標濃度値よりも低い値となり、かつ、通常は、目標濃度の域値の範囲外、すなわち、目標濃度の下限値よりも少ない値となる。そこで、(B)工程で測定された濃度値と予め設定された目標濃度の域値とを比較し、測定された濃度値が目標濃度の域値内か否かを判別し(S4)、そして、濃度値が目標濃度の域値外であると判別された場合に次の工程(C)へ移行する。

【0017】調製工程(C)は、工程(B)で測定された濃度値と目標濃度値の差に基づいて現像原液の不足量を演算し(S5)、算出された不足量の85～99%、好ましくは92～98%の現像原液または純水を現像液に混合する工程である(S6～S2)。上記に例示したTMAHを含む現像液の場合、不足している現像原液の不足量を算出し、例えば、不足量の95%を現像液に混合する。

【0018】本発明の調整方法においては、工程(B)で測定された濃度値が予め設定された目標濃度の域値内の値となるまで工程(B)及び工程(C)を繰り返す。すなわち、上記の様に、工程(C)を実施した場合には、工程(B)を再び実施した後(S3)、測定された濃度値と目標濃度の域値とを上記と同様に比較し、再び工程(C)を行うか否かを判別する(S4)。そして、

工程(B)で得られた測定値が域値内の場合に全工程を終了する。上記に例示した現像液の場合には、通常、不足量の95%の現像原液を現像液に混合する工程(C)を2回程度行うことにより、TMAHの濃度を2.380±0.003重量%の範囲に調製することが出来る。

【0019】なお、上記の希釈方法においては、工程(C)において、不足量の100%に極めて近い量の現像原液を現像液に混合した結果などにより、再び行った工程(B)の測定値が目標濃度の域値よりも高い値であると判別された場合、通常は、次の工程(C)(S7~S8)において、算出された不足量よりやや過剰の純水、例えば、算出不足量の105~150%の純水を現像液に混合することにより、再び目標濃度の域値よりも低い濃度に調製し、再度工程(B)~工程(C)を繰り返す。

【0020】また、本発明には、工程(C)(S7~S8)において、上記のステップ(S5)~(S6)と同様に、算出不足量の85~99%の純水を混合し、目標濃度の域値よりも高い値から漸近させることも含まれる。この場合には、現像原液用と純水用の2つの精密定量ポンプが必要となり、装置の製造コストの点から不利である。前者の様に、算出不足量よりも若干過剰の純水を添加する方法であれば、精密定量ポンプは現像原液のみでよく、純水は大まかな計量で足りる。

【0021】本発明の希釈方法において、初期調製工程(A)で目標濃度と異なる濃度の現像液を最初に調製する理由は、次の通りである。すなわち、初期調製工程(A)で調製する最初の現像液の濃度を目標濃度値に設定した場合には、実際の濃度値と目標濃度値の差が極めて小さくなるため、工程(C)で現像原液または純水を追加混合する場合、計量や制御精度の問題から過剰に追加混合し、その結果、調製工程(C)が増加する虞がある。

【0022】また、現像原液の不足量に対し、調製工程(C)で現像液に混合する現像原液の量を上記の割合に設定する理由は、次の通りである。すなわち、調製工程(C)で上記の割合よりも高い割合で追加混合した場合には、上記と同様に、計量や制御精度の問題から過剰に混合する虞があり、また、上記の割合よりも割合で追加混合した場合には、追加後の実際の濃度値と目標濃度値の差が小さくならない虞があり、その結果、何れの場合も調製工程(C)が増加する虞がある。

【0023】本発明の希釈方法は、上記の様に、電位差滴定法による精密な濃度測定を行い、かつ、現像原液または純水の不足量を追加混合する場合に不足量よりも少ない所定割合量を混合することにより、段階的に且つ少ないステップ数で目標濃度値に極めて近い値に現像液の濃度を収束させることが出来、極めて高い精度で希釈調製することが出来る。上記の希釈方法は、以下に説明する本発明の希釈装置を使用して好適に実施することが出

来る。

【0024】次に、本発明に係る希釈装置を説明する。なお、希釈装置の実施形態についても、アルカリ系現像液の希釈装置を一例に挙げて説明するが、上記の方法と同様に、本発明の希釈装置は、原液や滴定標準液、設定濃度などを適宜置き換えることにより、酸、アルカリ液の希釈装置として実施できる。

【0025】本発明の希釈装置は、アルカリ系の現像原液を純水で希釈して所定濃度の現像液を調製する希釈装置であり、図2に示す様に、現像原液を貯蔵する原液槽(1)、現像液を混合、調製する調製槽(2)、原液槽(1)から調製槽(2)に現像原液を供給する原液供給装置(A1)、調製槽(2)に純水を供給する純水供給装置(A2)、調製槽(2)内の現像液の濃度を測定する電位差滴定方式の濃度測定装置(3)及びこれらの機器を制御する制御装置(図示せず)を備えている。

【0026】原液槽(1)は、必要に応じて調製槽(2)に現像原液を供給し得る様に設けられたバッファタンクであり、例えば、100~2000リットル程度の内容積の耐腐食性を備えた容器によって構成される。原液槽(1)には、工程に搬入される現像原液の搬送容器(図示せず)に接続可能な配管(60)が設けられており、窒素などの不活性ガスによって搬送容器から圧送された現像原液が配管(60)を通じて供給される。なお、原液槽(1)には、必要に応じて、空気との接触を防止するために窒素シールする配管(70)が付設される。

【0027】調製槽(2)は、現像原液を希釈調製するために設けられており、例えば、500~3000リットル程度の内容積の耐腐食性を備えた容器によって構成される。調製槽(2)には、現像原液や純水の液量を計測するため、例えば、光式、導電率式などのポイント測定の出来る液面計(20)が設けられる。なお、調製槽(2)にも、必要に応じて、空気との接触を防止するために窒素シールする配管(71)が付設される。

【0028】原液供給装置(A1)は、現像原液を取り出すために原液槽(1)に接続された配管(61)と、調製槽(2)に現像原液を送るポンプ(4)と、ポンプ(4)の吐出側に接続された配管(62)と、調製槽(2)への現像原液の供給を制御する開閉弁(80)と、調製槽(2)の現像原液の入口としての配管(63)とから構成される。ポンプ(4)としては、一定の流量で且つ流量を制御しつつ現像原液を圧送し得る様に、ロータリーポンプ等の定量ポンプが使用され、また、供給量に応じてその制御精度を高めるため、吐出量の異なる2基のポンプ(40)、(41)が並列に配置される。

【0029】純水供給装置(A2)は、純水を供給する配管(64)と、調製槽(2)への純水の供給を制御する開閉弁(81)、(82)と、調製槽(2)への純水

の入口としての配管(65)とから構成される。配管(64)は、イオン交換樹脂などを使用して超純水を分離精製する適宜の純水製造設備に接続されており、製造された純水は、純水製造設備側に備えられたポンプによって圧送される。開閉弁(81)、(82)は、純水の供給量に応じてその制御精度を高めるために並列に配置された弁である。

【0030】濃度測定装置(3)としては、上述の電位差滴定法を利用した測定装置、例えば、ダイアインスツルメンツ社製のプロセスタイトレータPAT-50型(製品名)等が使用される。濃度測定装置(3)は、調製槽(2)に設けられた現像液の循環および排出装置(A3)に付設される。具体的には、配管(67)の分岐管に開閉弁(84)を介して取り付けられる。また、濃度測定装置(3)には、滴定セルを洗浄するための純水供給ライン(図示せず)が接続される。

【0031】循環および排出装置(A3)は、調製槽(2)内の現像原液と純水を循環混合し、そして、調製された現像液を貯蔵槽(図示せず)に供給するラインである。循環および排出装置(A3)の中、循環系は、現像液を取り出すために調製槽(2)に接続された配管(66)と、現像液を圧送するポンプ(5)と、ポンプ(5)の吐出側に接続された配管(67)と、調製槽(2)への現像液の逆流を制御する開閉弁(83)と、調製槽(2)への戻り配管としての配管(68)とから構成される。排出系は、調製された現像液としての現像液の取出を制御するために上記の配管(67)の分岐管に設けられた開閉弁(85)と、貯蔵槽(図示せず)に送液する配管(69)とから構成される。

【0032】また、上記の循環および排出装置(A3)において、ポンプ(5)としては、現像液を循環混合する際、十分な循環量を確保し、また、調製された現像液を取り出して圧送し得る適宜のポンプが使用され、斯かるポンプ(5)は、配管(66)と配管(67)の間に設けられる。

【0033】更に、本発明の希釈装置においては、循環および排出装置(A3)によって現像液を循環させる場合、調製槽(2)における攪拌機能を一層高めるため、調製槽(2)の底部に噴流を作る機構が設けられる。具体的には、配管(68)の先端側、すなわち、調製槽(2)の接続部分(調製槽(2)の)には、ジェットノズル(図示せず)が付設される。斯かるジェットノズルは、配管(68)側から噴出する駆動加圧流体としての流体(現像液)によって窒素などの他の流体を吸引する機能を有し、調製槽(2)内の現像液に対して物理的衝撃を加えることが出来る。

【0034】上記ジェットノズルは、循環した現像液が供給される導入管と、調製槽(2)の内部に向けられた吐出管と、窒素などの気体が導入される吸入管とを備えた公知のノズルであり、前記の導入管から吐出管内に現

像液が噴射された際に、吸入管によって気体が吸引され、気液混相流を吐出する構造となっている。

【0035】本発明の希釈装置は、調製槽(2)において高い精度で且つ効率的に現像液を希釈調製するため、特定の機能を有する制御装置が設けられる。斯かる制御装置は、図示しないが、液面計(20)、ポンプ

(4)、濃度測定装置(3)などの各機器の信号をデジタル変換する入力装置と、マイクロコンピュータを含むプログラムコントローラやパーソナルコンピュータ等の演算処理装置と、演算処理装置からの制御信号をアナログ変換する出力装置とを含む。

【0036】そして、上記の制御装置は、濃度測定装置(3)によって測定された調製槽(2)内の現像液の濃度値と予め設定された目標濃度の域値とを比較し、測定された濃度値が域値外の場合、濃度値と予め設定された目標濃度値に基づいて現像原液または純水の不足量を演算し、原液供給装置または純水供給装置を作動させ、現像原液または純水の不足量の85~99%、好ましくは92~98%を調製槽(2)に供給する機能を備えている。

【0037】本発明の希釈装置は、上記の制御装置が機能して上述の希釈方法の各工程を実施する。先ず、最初の現像液を調製する初期調製工程(A)を実施するには、原液供給装置(A1)及び純水供給装置(A2)を作動させる。最初に、純水供給装置(A2)の開閉弁(81)および/または(82)を開けることにより、純水製造設備から調製槽(2)に純水を供給する。

【0038】次いで、原液供給装置(A1)のポンプ(4)(ポンプ(40)又は(41)の中の吐出量の大きい何れかのポンプ)を起動し、かつ、開閉弁(80)を開けることにより、原液槽(1)から調製槽(2)に現像原液を供給する。なお、調製槽(2)への現像原液および純水の供給量は、それぞれの操作において、調製槽(2)の液面計(20)からの信号に基づいてポンプ(4)及び開閉弁(80)、ならびに、開閉弁(81)(および/または(82))の操作によって制御する(S1)。

【0039】調製槽(2)に所定量の現像原液および純水を供給した後、循環および排出装置(A3)を作動させ、調製槽(2)内の最初の現像液を混合する。斯かる混合操作は、ポンプ(5)を起動し、かつ、開閉弁(83)を開けることによって行う(S2)。特に、配管(68)の調製槽(2)への入口部分がジェットノズルで構成されている場合には、調製槽(2)内の現像液を循環混合する際、一層短時間で混合することが出来、しかも、インペラー方式の攪拌装置に様な発塵による不純物の混入がない。

【0040】続いて、現像液の濃度を測定する濃度測定工程(B)を実施する。現像液の濃度測定は、通常、調製槽(2)の現像液を混合する上記の操作の終了直前に

行い、開閉弁(84)を開けることにより、循環および排出装置(A3)の配管(67)から現像液の一部を濃度測定装置(3)に導入し、現像液の濃度を分析を行う(S3)。その際、濃度測定装置(3)は、電位差滴定法による濃度分析を行うため、極めて高い精度で濃度測定することが出来る。

【0041】上記の濃度測定装置(3)で得られた現像液の濃度値は、制御装置に入力され、予め設定された目標濃度の域値と比較される。制御装置は、測定された濃度値と目標濃度の域値を比較した結果、上述の様に、濃度値が目標濃度の域値外であると判別した場合には、次の調製工程(C)の操作に移行する(S4)。

【0042】調製工程(C)においては、上記の様に現像液が目標濃度の域値よりも低い濃度と判別された場合、制御装置は、測定された濃度値と目標濃度値との差に基づいて現像原液の不足量を演算し、かつ、不足量の85~99%に相当する量を算出し(S5)、そして、原液供給装置(A1)を作動させて現像原液を追加供給する。現像原液は、通常、ポンプ(40)又は(41)の中の吐出量の小さい何れかのポンプを起動し、かつ、開閉弁(80)を開けることによって調製槽(2)に供給する(S6)。

【0043】一方、現像液が目標濃度の域値よりも高い濃度と判別された場合、制御装置は、測定された濃度値と目標濃度値との差に基づいて純水の不足量を演算し、かつ、不足量の85~99%に相当する量を算出し(S7)、そして、純水供給装置(A2)を作動させて不足量の85~99%に相当する量の純水を追加供給する。純水は、開閉弁(81)および/または(82)を開けることによって調製槽(2)に供給する(S8)。なお、現像原液の供給量は、制御精度を高めるため、ポンプ(4)のショット数の信号に基づいて制御する。

【0044】調製槽(2)に現像原液または純水を追加供給した後は、循環および排出装置(A3)を作動させて調製槽(2)内の現像液を再び混合し(S2)、濃度測定装置(3)を作動させて濃度測定工程(B)を再び実施する(S3)。すなわち、制御装置は、測定された濃度値が目標濃度の域値内の値となるまで工程(B)及び工程(C)を繰り返し、濃度値が目標濃度の域値内の値であると判別した場合に調製操作を終了する。

【0045】調製された調製槽(2)内の現像液は、循環および排出装置(A3)の作動により、半導体製造装置のポジレジスト工程などに供給するために設けられた上記の貯蔵槽へ供給される。すなわち、調製槽(2)の現像液は、ポンプ(5)を起動し且つ開閉弁(85)を開けることにより、配管(69)を通じて排出する。

【0046】上記の様に、本発明の希釈装置は、電位差

滴定法を利用した濃度測定装置(3)によって精密な濃度測定を行い、かつ、特定の機能を備えた制御装置によって現像原液または純水の不足量を追加混合する場合に不足量よりも少ない所定割合量を混合するため、目標濃度値に極めて近い値に現像液の濃度を収束させることが出来、効率的に且つ極めて高い精度で希釈調製することが出来る。

【0047】

【実施例】図2に示す希釈装置と略同等の装置を構成し、ポジレジスト用の現像液としてTMAH水溶液を調製した。希釈装置において、原液槽(1)としては、フッ素樹脂でライニングした1500リットルの内容積の容器を使用した。調製槽(2)としては、同様に、フッ素樹脂でライニングした1000リットルの内容積の容器を使用した。原液供給装置(A1)のポンプ(4)は、初期調製用のポンプ(40)及び調製(追加供給)用のポンプ(41)の2基によって構成した。循環および排出装置(A3)のポンプは、循環用兼排出用のポンプ(5)によって構成した。

【0048】濃度測定装置(3)としては、ダイアインストルメンツ社製のプロセスタイトレータPAT-50型を使用した。斯かる濃度測定装置の滴定ビュレットの容積は25ミリリットルであり、分解能は1μリットル/パルスである。また、濃度測定装置(3)の滴定剤には硫酸の標準液を使用した。

【0049】現像液の調製において、現像原液としてはTMAH濃度が20重量%の水溶液を使用し、純水としてはイオン交換水を使用した。調製操作においては、TMAH濃度(目標濃度)を2.380重量%に設定し、TMAH濃度の許容範囲(目標濃度値に対する域値)を 2.380 ± 0.003 重量%に設定した。また、希釈装置の系内は窒素ガスによってシールドした。

【0050】調製操作は、初期調製工程(A)において、所要量の97%に相当する114リットルの現像原液と882リットルの純水を調製槽(2)に供給して混合した。次いで、濃度測定工程(B)及び調製工程(C)を2回繰り返した。各調製工程(C)においては、調製した調製槽(2)内の最初の現像液に対し、現像原液の不足量の95%相当量を補充した。そして、最終的な濃度測定を行った結果、調製槽(2)に得られた現像液の濃度値は上記の域値内の値であった。因に、同様の調製を5回行った結果を表1及び表2に示す。また、5回の調製における主な操作の所要時間の概略を示す工程表(希釈操作の一例を示すタイムチャート)を表3に示す。

【0051】

【表1】

	バッチ1	バッチ2	バッチ3
初期調製 混合比率(%)	96.7	96.6	97.7

		測定濃度(重量%)	2.301	2.299	2.325
調製 1	ポンプのショット数	706	724	494	
	測定濃度(重量%)	2.374	2.373	2.374	
調製 2	ポンプのショット数	57	62	51	
	測定濃度(重量%)	2.380	2.379	2.380	
目標濃度		2.380	2.380	2.380	

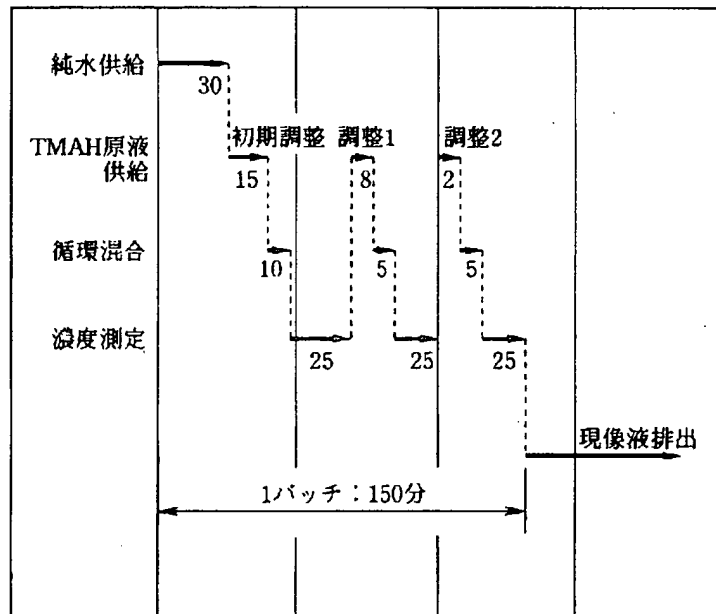
【0052】

【表2】

		バッチ4	バッチ5
初期調製	混合比率(%)	97.1	96.9
	測定濃度(重量%)	2.311	2.306
調製 1	ポンプのショット数	615	665
	測定濃度(重量%)	2.373	2.372
調製 2	ポンプのショット数	64	71
	測定濃度(重量%)	2.379	2.379
目標濃度		2.380	2.380

【0053】

【表3】



【0054】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明に係る酸またはアルカリ原液の希釈方法および希釈装置によれば、電位差滴定法によって精密な濃度測定を行い、かつ、原液または純水の不足量を追加混合する場合に不足量よりも少ない所定割合量を混合することにより、段階的に且つ少ないステップ数で目標濃度値に極めて近い値に混合液の濃度を収束させることが出来、アルカリ系現像液などを純水で希釈調製する際に効率的に且つ極めて高い精度で希釈調製することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】現像液の希釈方法における主要な工程を示すフ

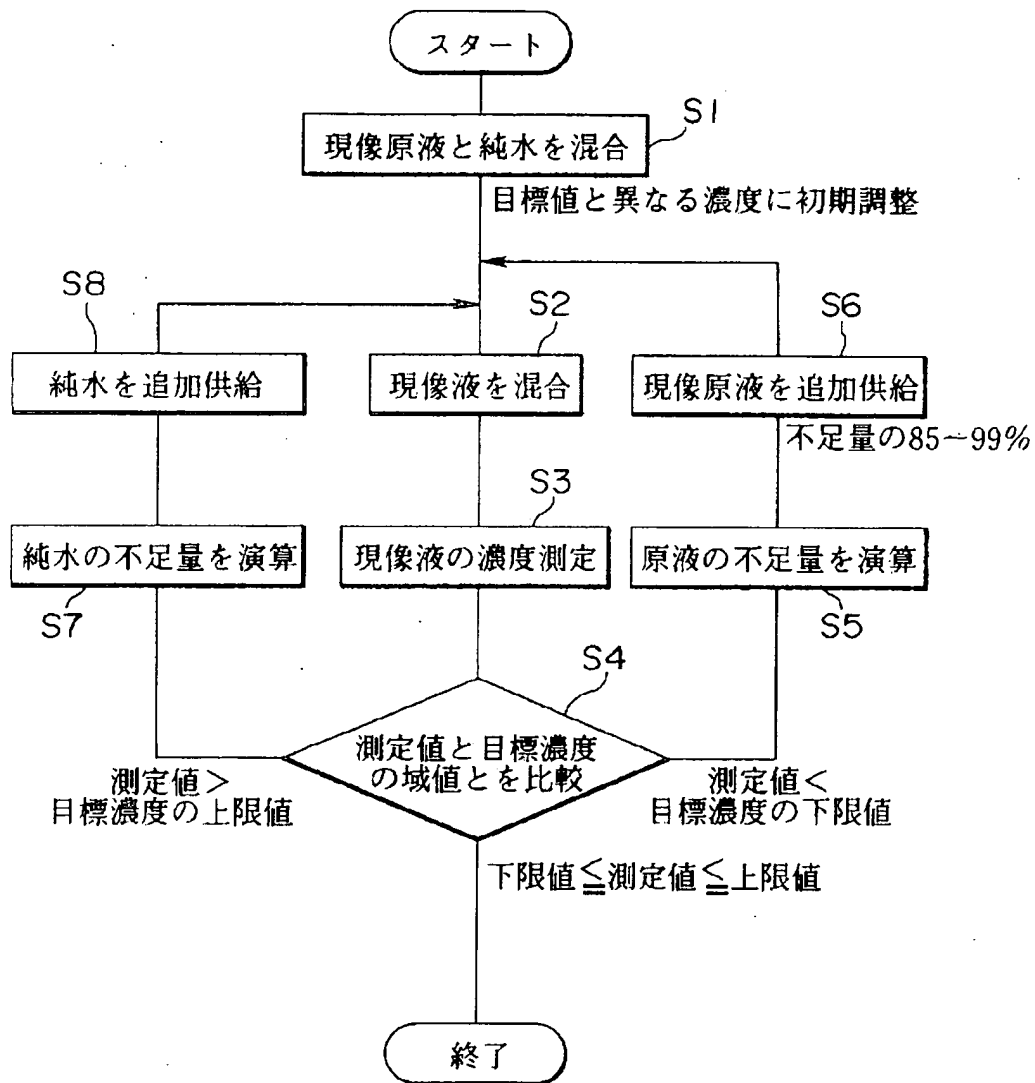
ロー図である。

【図2】現像液の希釈装置の概要を示す系統図である。

【符号の説明】

- 1 : 原液槽
- 2 : 調製槽
- 20 : 液面計
- 3 : 濃度測定装置
- 4 : ポンプ
- 5 : ポンプ
- A1 : 原液供給装置
- A2 : 純水供給装置
- A3 : 循環および排出装置

【図1】



【図2】

